

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-099845
 (43) Date of publication of application : 23.04.1993

(51) Int. Cl. G01N 21/39
 G01N 21/35

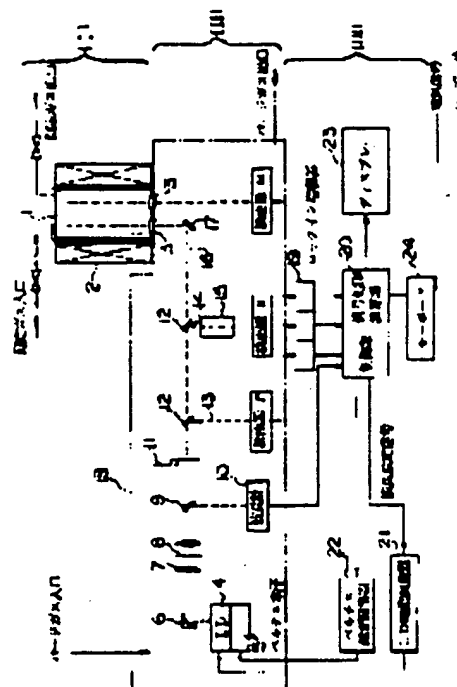
(21) Application number : 03-260859 (71) Applicant : NIPPON SANSO KK
 TAKEUCHI NOBUO
 (22) Date of filing : 08.10.1991 (72) Inventor : TAKEUCHI NOBUO
 MASUZAKI HIROSHI

(54) WATER CONTENT ANALYSIS DEVICE USING SEMICONDUCTOR LASER

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable a water content within a gas to be measured highly accurately at room temperature, a device to be compact, and measurement to be performed simply and quickly.

CONSTITUTION: A laser beam is transmitted through a multiple light path gas cell 1 where a measurement gas is introduced and a cell 15 for reference which is adjusted to a pure water content by using an InGaAsP system DFB semiconductor laser 4 which oscillates at a band with a wavelength of $1.3\text{--}1.55\mu\text{m}$ at room temperature and an absorption peak strength of water content is detected by using Ge photo detectors M and R with a sensitivity at $1.3\text{--}1.55\mu\text{m}$ band at room temperature. The water content is measured by using the double wavelength differential absorption method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.02.1994
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.12.1998
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3059262
 [Date of registration] 21.04.2000
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-00933
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.01.1999
 [Date of extinction of right]

Handwritten note:
 11-00933
 11-00933
 11-00933

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-99845

(43) 公開日 平成5年(1993)4月23日

(51) IntCl.⁵

G 0 1 N 21/39

21/35

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7370-2 J

A 7370-2 J

審査請求 未請求 請求項の数3(全8頁)

(21) 出願番号 特願平3-260859

(22) 出願日 平成3年(1991)10月8日

(71) 出願人 000231235

日本酸素株式会社

東京都港区西新橋1丁目16番7号

(71) 出願人 591222304

竹内 延夫

茨城県つくば市竹園3-708-102

(72) 発明者 竹内 延夫

茨城県つくば市竹園3-708-102

(72) 発明者 増崎 宏

神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸

素株式会社内

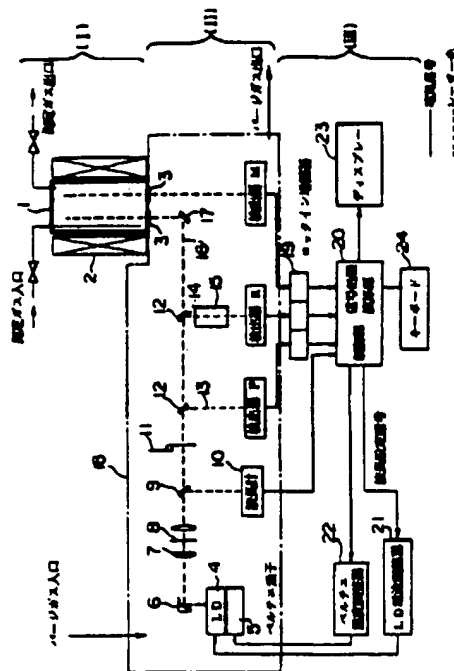
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 半導体レーザーを用いた水分分析装置

(57) 【要約】

【構成】 測定ガスを導入した多重光路ガスセル1および純水分に調整したリファレンス用セル15に、室温で波長1.3~1.55 μ m帯で発振するInGaAsP系のDFB半導体レーザー4を用いてレーザー光をそれぞれ透過させ、水分の吸収ピーク強度を室温で1.3~1.55 μ m帯に感度を有するGe光検出器M、Rを用いて検出する。二波長差分吸収法を用いて水分を測定する。

【効果】 ガス中の水分を室温で、高精度に測定できる。装置を小型化でき、簡便かつ迅速に測定できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温で波長1.3～1.55 μ m帯で発振する波長可変半導体レーザーと、ここから発振されたレーザー光を分岐して測定用ガスセルに導き、しかるのち測定用光検出器に送り込む測定ラインと、上記レーザー光を分岐してリファレンス用セルに導き、しかるのちリファレンス用光検出器に送り込むリファレンスラインと、上記レーザー光を分岐してパワーモニター用光検出器に送り込むパワーモニターラインを具備し、上記各検出器として室温で1.3～1.55 μ m帯に感度を有する光検出器を用いたことを特徴とする半導体レーザーを用いた水分分析装置。

【請求項2】 上記波長可変半導体レーザーとしてDFB半導体レーザーもしくはDBR半導体レーザー、またはこれらを組み合わせた半導体レーザーのいずれかを用いたことを特徴とする請求項1記載の半導体レーザーを用いた水分分析装置。

【請求項3】 上記光検出器としてGeまたはInGaAsのいずれかで構成される固体素子光検出器を用いたことを特徴とする請求項1記載の半導体レーザーを用いた水分分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガス中の水分を分析する装置に関し、室温で波長1.3～1.55 μ m帯で発振する波長可変半導体レーザーおよび室温で1.3～1.55 μ m帯に感度を有する光検出器を用いることによって、室温下で迅速かつ簡便に精度よく計測できるようにした半導体レーザーを用いた水分分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体産業等では、超高純度のガスが用いられるが、近年、IC、LSI、VLSIと急速な高集積化が進むにつれて、これら半導体の製造工程で使用するガスの超高純度化に対する要求がますます厳しくなっている。水分は大気中にも数%まで含まれるものであって、これらのガスの不純物としてはきわめて一般的なものである。そして、集積度の高い半導体の製造プロセスでは、極く微量の水分でも有害であるとされているので、水分の管理は工程管理項目のなかでも重要なものである。

【0003】 ガス中の微量水分の分析には従来、水の相転移や化学反応を用いた間接的な分析方法が行われている。例えば①試料を露点以下に冷却して、固体表面に液滴化した水分の光散乱を計測する露点法、②水晶振動子上の薄膜に吸収された水の重量を、振動子の振動数の変化として計測する水晶振動子法、③アルミナ・コンデンサーなどに水分を吸着させてその電気容量の変化を計測する静電容量法、④五酸化リンに吸収された水分による電解電流を計測する五酸化リン電解法、⑤電界でイオン化した水分子を磁場で質量を計測する質量分析法など

があげられる。

【0004】 しかしながら、これらの方法には以下のような種々の問題点があった。①露点法においては、一般に1ppm以下の水分を分析することは難しい。例えば、ppbオーダーに対応するために-120℃の低温で露結させる方法を使用すると、高感度ではあるが応答速度が遅く、またこのような低温状態での露点と水分濃度の関係が必ずしも明確ではなく、分析値の信頼性に欠ける。②水晶振動子法においては、分析値が0.1ppm以下となると、分析精度の信頼性に問題がある。また測定に際しては、毎回、標準ガスで零点校正をする必要があるので手間と時間を要し、簡便性が劣る。③静電容量法は、装置は簡単であるが、1ppm以下の低濃度においては検量線が非線形となり精度が悪くなる。④五酸化リン電解法は、ファラデーの法則に基づいた絶対的な測定法とも言えるが、電極を取り付ける母材の電気抵抗が最終的な性能を左右するので、高感度な分析は期待し難い。これらの方法はいずれも、水分を露結あるいは吸収させるという物理化学的な操作を必要とするものであって、そのための手間と時間を要するものであった。また、いずれも低濃度の領域においてそれぞれ欠点があった。さらにいずれの方法も、センサー部分を直接、被測定ガスに接触させて測定する方法であるので、装置に腐食等が起こる恐れがあり、測定できるガスが制限されていた。

【0005】 また、これらの方法に対して、最近開発された大気圧イオン化質量分析法は、感度、精度ともに優れ、ppbオーダーの測定にも対応できるものである。しかしながら、この方法にも、被測定ガスの種類によっては妨害や腐食の問題があり、測定できるガスが制限されるものであった。また装置においては、高電圧コロナ放電装置や磁場発生装置など、大がかりなものを必要とし、測定の簡便性が劣るものであった。

【0006】 以上のような間接的な方法に対して、特公昭63-42865号公報などにPbSnTeやPbSSnなどの鉛塩半導体レーザーを光源とした吸収分光法が提案されている。この方法は、分子の基本振動モードを直接計測するもので、本質的には検出感度が高いものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、鉛塩半導体レーザーは発振波長が3～30 μ mと長いので、室温では熱雑音の影響でエネルギーレベルの揺らぎが大きい。そのため、正常に作動させるためには通常-200℃以下という低温にする必要があり、光源と検出器を液体ヘリウムによる冷却装置に収容するなどしなければならない。そのためヘリウムコンプレッサや真空断熱などの設備を必要とし、装置が大型で複雑なものとなる。さらに、ヘリウムコンプレッサを用いるので数ヘルツの振動ノイズの発生が避けられず、これによる悪影響を排除

するための措置が必要である。また、鉛塩半導体レーザーの発振は、一般に多モードであるため、モノクロメーターなどで波長を選択させる必要があり、出力の低下と光学系の複雑化を招く。このように付帯設備が多く、大がかりで複雑な装置になるので、この方法を用いて分析を行う場合には、その場で計測することができず、被分析試料をサンプリングして、得られたサンプルを搬送する必要がある。このため測定を行うのに手間と時間がかかるという不都合があった。このように、微量の水分を迅速かつ簡便に分析して工程にフィードバックできる精度のよい分析方法が確立されていなかった。

【0008】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、超高濃度ガス中の極微量の水分を簡便かつ迅速に測定できるようにした、高感度の水分分析装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体レーザーを用いた水分分析装置は室温で波長1.3~1.55 μ m帯で発振する波長可変半導体レーザーと、ここから発振されたレーザー光を分岐して測定用ガスセルに導き、しかるのち測定用光検出器に送り込む測定ラインと、上記レーザー光を分岐してリファレンス用セルに導き、しかるのちリファレンス用光検出器に送り込むリファレンスラインと、上記レーザー光を分岐してパワーモニター用光検出器に送り込むパワーモニターラインを具備し、上記各検出器として室温で1.3~1.55 μ m帯に感度を有する光検出器を用いたことを前記課題の解決手段とした。

【0010】

【作用】水の光吸収特性として1.38 μ m帯に強い吸収があることが認められおり、室温で波長1.3~1.55 μ m帯で発振する波長可変半導体レーザーと、室温で1.3~1.55 μ m帯に感度を有する光検出器を用いることによって、室温でガス中の水分を分析することができる。また、測定方法としては二波長差分法、あるいは周波数変調法などの吸収分光法を用いることができ、高感度および高精度に微量の水分を検出することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を詳しく説明する。図1に本発明の水分分析装置の一実施例を示す。この水分分析装置は測定部(I)、光学系部(II)および制御演算部(III)から概略構成されている。図1中、実線は電気信号、破線はレーザー光を示す。

【0012】測定部(I)は、測定ガスを導入する測定用ガスセル1からなり、この測定用ガスセル1としては多重光路セルが好適に用いられ、電解研磨を施したステンレス鋼や極高真空用アルミニウムならびにその合金など、その表面における水分の吸着が少ない材料で好ましく形成される。また、この測定用ガスセル1の外側には

ヒーター2が設けられ、ガスセル1は水分の吸着を防ぐために120℃以上で連続的に加熱されている。また、この測定用ガスセル1には、レーザー光を入射および出射するための窓3、3がそれぞれ設けられている。この窓材としては一般の可視域用光学ガラスが好適に用いられる。一般にレーザー光を用いた測定に用いられる測定用ガスセルの窓材としては、赤外線透過性に優れたKBrやNaClなどを用いることができるが、これらは潮解性が強いのでガスセルの設置場所が制約される。本発明の水分分析装置に用いられる波長帯は近赤外線であり、測定は大気中の湿度と室温という環境下で行われるので、これらの条件下で取り扱いが容易で安価な可視域用光学ガラスを窓材に好適に用いることにより、測定用ガスセル1の設置場所の制約を緩和することができる。場合によっては、赤外吸収がない無水石英ガラスやサファイアなどを、適宜使用することもできる。

【0013】光学系部(II)はチャンパー18内に収容される半導体レーザー4(LD)、パワーモニター用光検出器P、リファレンス用セル15、リファレンス用光検出器R、および測定用光検出器Mから概略構成されている。そしてこのチャンパー18内は乾燥室素などのガスでパージされている。半導体レーザー4は室温で発振波長1.3~1.55 μ mで作動する波長可変半導体レーザーであり、InGaAsP系のDFB(Distributed Feedback)半導体レーザーを好適に用いることができる。DFB半導体レーザーは回折格子が電流注入領域内にあり、また単一モード発振であるためモノクロメーターなどの分光器を必要としないので光量の損失も小さく、これを用いることにより装置も小型化できる。あるいは、同様に単一発振モードであり、回折格子が電流注入域外にあるDBR(Distributed Bragg Reflection)半導体レーザーを用いることもできる。さらに、DFB半導体レーザーとDBR半導体レーザーを組み合わせたDR半導体レーザーの使用も可能である。この半導体レーザー4は、測温用のサーミスターを埋め込んだ銅ブロックにマウントされ、ペルチエ素子5で安定度0.01℃に温度制御されている。パワーモニター用光検出器P、リファレンス用光検出器R、および測定用光検出器Mはいずれも室温で作動し、1.3~1.55 μ mに感度を有する光検出器であって、例えばGeやInGaAsなどで構成される固体素子光検出器を好適に用いることができる。リファレンス用セル15は石英セルが好適に用いられ、これを純水分に調整することによって、水分分析の参照とされる。

【0014】半導体レーザー4から発振されたレーザー光は、平面ミラー(図示せず)で一度折り返されて近軸光路に近づけられ、続いてコリメーター6で平行光とされる。このコリメーター6としては、戻り雑音を避けるために、凹面鏡、放物面鏡、楕円鏡などを用いることが

でき、収差を考慮に入れると放物面鏡、楕円鏡が好ましい。平行光とされたレーザー光は焦点レンズが異なるレンズ7、7でビーム径が調整されるとともに、絞り8が焦点位置に設けられて、これにより戻り光や迷光が除去される。径が調整されたレーザー光は、ビームスプリッター9によって分岐され、一方は波長計10に導かれ、ここで半導体レーザー4の発振波長が常時モニターされる。また他方はチョッパー11で振幅変調を受けた後、表側に誘電体多層膜で裏側に反射防止膜が施されたウエッジ付きビームスプリッタ12、12によって、パワーモニターライン13、リファレンスライン14および測定ライン16の3ラインに分岐される。パワーモニターライン13に分岐されたレーザー光はレンズで集光されてパワーモニター用光検出器Pへ導かれて電気信号となる。リファレンスライン14に分岐されたレーザー光はリファレンス用セル15を通り、レンズで集光されてリファレンス用光検出器Rへ導かれて電気信号となる。測定ライン16に分岐されたレーザー光はミラー17を用いるなどして測定用ガスセル1に入射され、これを通って測定用光検出器Mへ導かれて電気信号となる。これらの光学系部(II)は、光ファイバを用いて構成することもでき、単一の基板上に構成するなど、さらに装置を小型化することもできる。

【0015】制御演算部(III)は、パワーモニター用光検出器P、リファレンス用光検出器R、および測定用光検出器Mからの電気信号をロックイン増幅器19で増幅し、これらの増幅信号および波長計からの信号をコンピュータシステム20で演算処理し、LD電流調整器21に波長設定信号を送ることによってこれを制御するとともに、ペルチエ温度調整器22を制御するように構成されている。また、コンピュータシステム20にはディスプレイ23、およびキーボード24が接続されている。

【0016】この水分分析装置を用いてガス中の水分を分析する際には、まずサンプルガスを測定用ガスセル1に導入し、半導体レーザー4からレーザー光を発振させる。パワーモニター用光検出器Pからの出力を基準とし、これとリファレンス用光検出器Rあるいは測定用光検出器Mで得られる出力との比較により、リファレンス用セル15および測定用ガスセル1を透過したレーザー光の相対強度が得られる。そして水分の測定方法としては、共鳴波長と、非共鳴波長の透過率の差より、ガス中の水分濃度を求める二波長差分吸収法を用いることができる。このとき、リファレンス用光検出器Rから得られる値により水の吸収ピーク位置の確認や最大吸収波長と無吸収波長の固定を行うことができる。

【0017】あるいは、チョッパー11の位置をウエッジ付きビームスプリッタ12で分岐された後のパワーモニターライン13上に変えることにより、波長設定信号にサイン波を重畳させる周波数変調法を用いて水分を測

定することができる。周波数変調法は、周波数 ν' を $\nu = \nu' + a \cdot \sin(\omega t)$ により ν に変調して、濃度(N)、吸収係数(σ)、光路長(l)の積($N \cdot \sigma \cdot l$)に比例する量を直接検出することができる。この方法は感度に優れ、ppbレベルの低濃度の水分も測定可能である。このとき、リファレンス用光検出器Rから得られる値により水の吸収ピーク位置を確認するとともに、吸収ピークに波長を一致させることができる。

【0018】(参考例)図1の装置を用いて水の吸収スペクトルおよび水分含有窒素ガスの吸収スペクトルを測定した。測定用ガスセル1としては、鏡間距離80cm、最大光路長100mの多重光路セルを用い、この中には水分を約30ppm含む全圧1気圧の窒素ガスを導入した。また、リファレンス用セル15としては、光路長10cm、全圧5Torrの純水分に調整されている石英セルを用いた。半導体レーザー4への注入電流を変化させることによってレーザー発振波長をスキャンさせ、水の吸収スペクトルおよび水分含有窒素ガスの吸収スペクトルを測定した。その結果を図2(a)および(b)に示す。図2中縦軸は、(a)はリファレンス用光検出器Rの出力をパワーモニター用光検出器Pの出力で除した値を示し、(b)は測定用光検出器Mの出力をパワーモニター用光検出器Pの出力で除した値を示す。また、横軸はいずれも、上横軸が半導体レーザー4への注入電流を示し、下横軸がその注入電流に対応する発振波長を示す。図2より、図2(a)で得られた水分の吸収スペクトルと比較して、(b)で得られた測定ガスの吸収スペクトルは全圧が1気圧と高いために吸収ピークの形がブロードになっているが、吸収ピークの最低値が得られる波長はよく一致していることが認められた。この結果より、この装置を用いてガス中の水分を検出できることが認められた。

【0019】(実施例)図1の装置を用いて濃度既知のサンプルガスについて、水分分析を行った。まず、水晶発振式水分計を用いて、水分をそれぞれ20ppm、および40ppm含有する1気圧の窒素ガスを調製し、上記参考例と同様にしてサンプルガスの吸収スペクトルを測定した。その結果を図3に示す。図3中、実線は20ppm水分含有窒素ガス、破線は40ppm水分含有窒素ガスの吸収スペクトルをそれぞれ示す。尚、縦横軸は上記参考例と同様である。また、図3で得られた水分濃度と吸収ピーク強度との関係より、図4に示すような検量線が得られた。この検量線を用いて、二波長差分吸収法により濃度未知のサンプル中の水分を測定することができることが認められた。

【0020】以上、本発明の一実施例として窒素ガス中の水分分析について述べてきたが、本発明の水分分析装置は測定ガスの主成分が窒素ガスである場合に限らず、種々のガス成分が混合されていても同様に測定することができる。一般に、アルゴン(Ar)のような元素ガス

7

や、窒素 (N_2) のような二原子ガスなどは、赤外線
の吸収そのものが実質的にないので、本発明の装置にお
ける水の光吸収を妨げない。さらに、炭酸ガスのような化
合物であっても、本発明の装置で用いられる波長の近傍
には吸収波長がない。あるいは近傍に吸収波長のあるガ
スであっても、レーザー光を使用するためそのスペクト
ルの幅が狭く、分離が容易である。また、赤外線の吸収
スペクトルはバンド状に拡らず吸収ピークが極めて鋭
く、このピークが本発明の装置で得られるピークと重なる
ことはない。したがって、本発明の装置は実質的にあ
らゆる種類のガス成分中の水分分析に適用することがで
きる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明の半導体レー
ザーを用いた水分分析装置は、室温で波長1.3~1.
55 μm 帯で発振する波長可変半導体レーザーと、ここ
から発振されたレーザー光を分岐して測定用ガスセルに
導き、しかるのち測定用光検出器に送り込む測定ライン
と、上記レーザー光を分岐してリファレンス用セルに導
き、しかるのちリファレンス用光検出器に送り込むリ
ファレンスラインと、上記レーザー光を分岐してパワーモ
ニター用光検出器に送り込むパワーモニターラインを具
備し、上記各検出器として室温で1.3~1.55 μm
帯に感度を有する光検出器を用いたものである。

【0022】したがって、二波長差分吸収法、あるいは
周波数変調法などの吸収分光法を用いて、室温で、高感
度および高精度に水分を測定することができる。また、
サンプルの物理化学的操作を必要としないので迅速かつ
簡便に測定でき、装置も小型のもので済むので、現場で
測定を行い、直ちに工程にフィードバックすることがで
きる。

【0023】本発明の水分分析装置を半導体などの製造
工程で用いる際には、測定用ガスセルを配管に直接取り
付けることによって、サンプリング用に配管を分岐した

8

り、ガスをサンプリングして測定器へ搬送するなどの手
間を省き、簡便に高感度の測定を行うことができる。ま
た、感度を調整することによって、ppbオーダーから
%オーダーの水分まで精度よく測定することができる。

【0024】また、半導体産業その他の分野で使用され
る超高純度ガスから一般のガス中の水分の現場計測を含
む分析を行うことができるだけでなく、気象観測用のパル
ーンや衛星などに搭載可能な水分分析手段として利用可
能である。さらにその場で測定できるという利点から、
例えば、加熱過程における固体表面の温度と脱離水量を
連続的に測定することができ、固体表面の水分子の、物
理吸着水、化学吸着水、構造水の分類などの研究にも寄
与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水分分析装置の一実施例を示す概略構
成図である。

【図2】図1の装置を用いて測定した(a)水の吸収ス
ペクトル、および(b)水分含有窒素ガスの吸収スペク
トルの例である。

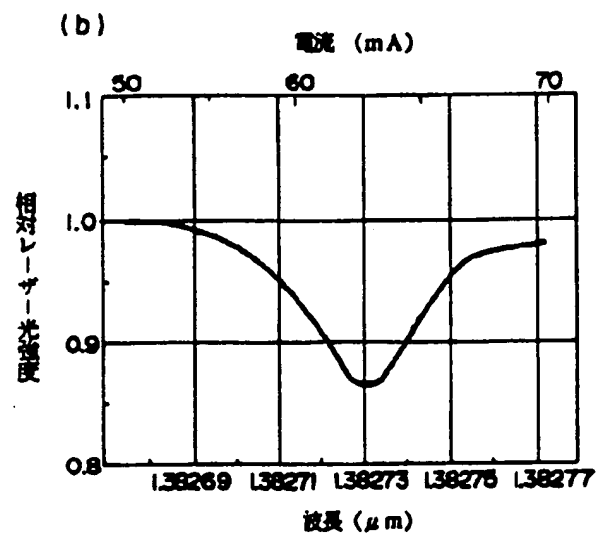
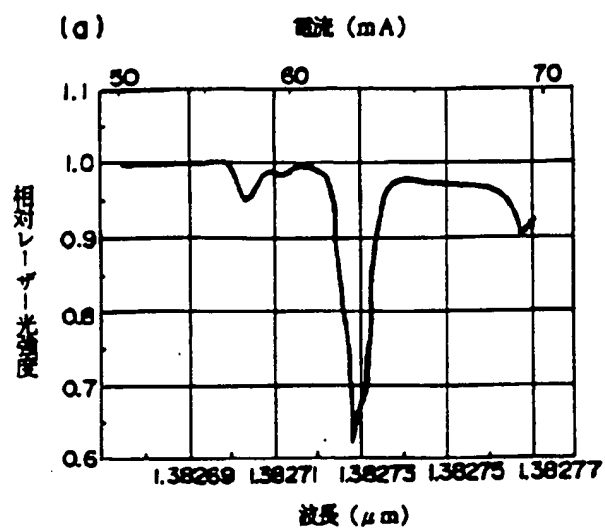
【図3】図1の装置を用いて測定した水分含有窒素ガス
の吸収スペクトルの例である。

【図4】水分濃度と吸収ピーク強度との関係を示す検量
線の例である。

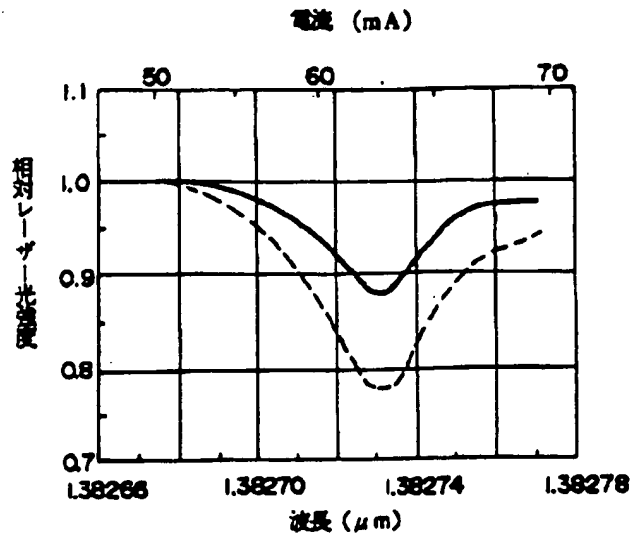
【符号の説明】

- 1 測定用ガスセル
- 4 半導体レーザー
- 13 パワーモニターライン
- 14 リファレンスライン
- 15 リファレンス用セル
- 16 測定ライン
- P パワーモニター用光検出器
- R リファレンス用光検出器
- M 測定用光検出器

【図2】



【図3】



【図4】

